

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 1 8 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 1 8 7 5]

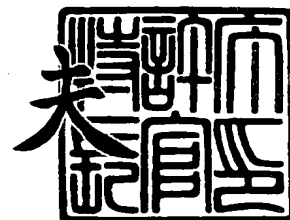
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-3161

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/00
C09B 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 滝沢 裕雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 谷 武晴

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非共鳴 2 光子吸収材料、非共鳴 2 光子発光材料及びそれによる非共鳴 2 光子吸収誘起方法及び発光発生方法

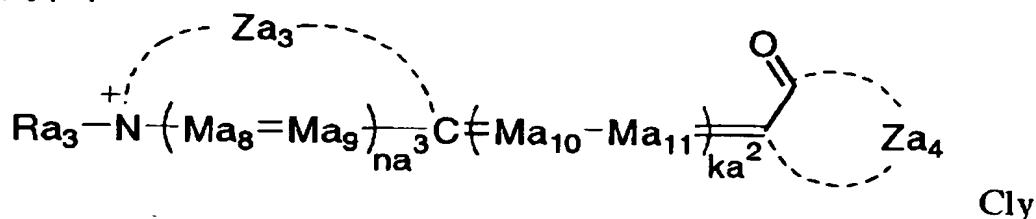
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非共鳴 2 光子吸収を行うメロシアニン色素を含有することを特徴とする非共鳴 2 光子吸収材料。

【請求項 2】 該メロシアニン色素が下記一般式 (1) にて表されることを特徴とする請求項 1 に記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

【化 1】

一般式 (1)



一般式 (1) 中、Za₃は 5 員または 6 員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、Za₄は 5 員または 6 員環を形成する原子群を表わす。

Ra₃はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

Ma₈~Ma₁₁はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く、他のメチン基と環を形成しても良い。na³は 0 または 1 であり、ka²は 0 ~ 8 の整数を表わす。ka²が 2 以上の時、複数の Ma₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

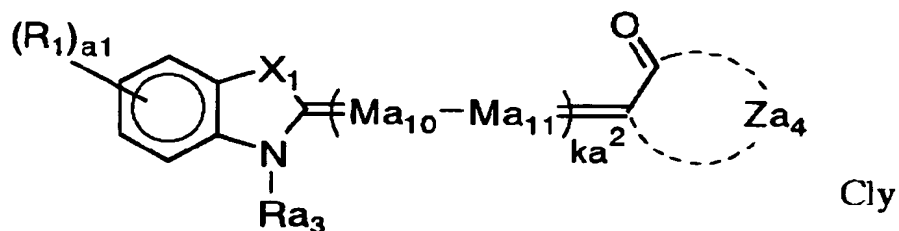
CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

【請求項 3】 請求項 2 にて na³が 0 であることを特徴とする請求項 2 に記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

【請求項 4】 前記メロシアニン色素が下記一般式 (2) にて表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

【化 2】

一般式(2)



一般式(2)中、 Ma_{10} 、 Ma_{11} 、 Ra_3 、 Za_4 、 ka^2 、 Cl 、 y は一般式(1)と同義である。 X_1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-CR_4R_5-$ のいずれかを表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

R_1 は置換基を表し、 a_1 は0～4の整数を表す。 a_1 が2以上のとき、複数の R_1 は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成してもよい。

【請求項5】請求項2～4にて ka^2 が2～4で表されることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の非共鳴2光子吸収材料。

【請求項6】請求項2～5にて、 Za_4 から形成される環が、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、またはクマリン-2, 4-ジオンで表されることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の非共鳴2光子吸収材料。

【請求項7】請求項1～6に記載の非共鳴2光子吸収を行うメロシアニン色素が2光子発光することを特徴とする非共鳴2光子発光材料。

【請求項8】請求項1～6に記載の非共鳴2光子吸収を行うメロシアニン色素に、該色素の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して2光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

【請求項9】請求項1～6に記載の非共鳴2光子吸収を行うメロシアニン色素に、該色素の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2

光子吸収を誘起し、発光を発生させることを特徴とする非共鳴 2 光子発光発生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴 2 光子吸収断面積が大きく、非共鳴 2 光子吸収により生成した励起状態からの発光効率の大きな有機非線形光学材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の 2 乗、3 乗あるいはそれ以上に比例する非線形な光学応答のことであり、印加する光電場の 2 乗に比例する 2 次の非線形光学効果としては、第二高調波発生 (SHG)、光整流、フォトリフレクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック増幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の 3 乗に比例する 3 次の非線形光学効果としては第三高調波発生 (THG)、光カー効果、自己誘起屈折率変化、2 光子吸収などが挙げられる。

【0003】

これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見い出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計により所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性のコントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【0004】

近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも 3 次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴 2 光子吸収および非共鳴 2 光子発光が注目を集めている。2 光子吸収とは、化合物が 2 つの光子を同時に吸収して励起される現

象であり、化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で2光子の吸収が起こる場合を非共鳴2光子吸収という。また、非共鳴2光子発光とは、非共鳴2光子吸収により生成した励起分子が、その励起状態の輻射失活過程において発する発光をいう。なお、以下の記述において特に明記しなくても2光子吸収および2光子発光とは非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を指す。

【0005】

ところで、非共鳴2光子吸収の効率は印加する光電場の2乗に比例する（2光子吸収の2乗特性）。このため、2次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで2光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では2光子の吸収は全く起こらない。一方、3次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ2光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために2光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴2光子吸収では、この2乗特性に由来して空間内部の1点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。通常、非共鳴2光子吸収を誘起する場合には、化合物の（線形）吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。化合物の（線形）吸収帯が存在しない、いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴2光子吸収の2乗特性のために試料内部の1点を極めて高い空間分解能で励起できるため、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光は生体組織の2光子造影や2光子フォトダイナミックセラピー（PDT）などの応用面で期待されている。また、非共鳴2光子吸収、2光子発光を用いると、入射した光子のエネルギーよりも高いエネルギーの光子を取り出せるため、波長変換デバイスという観点からアップコンバージョンレージングに関する研究も報告されている。

【0006】

効率良く2光子発光やアップコンバージョンレージングを示す有機化合物として、いわゆるスチルバゾリウム誘導体が知られている（He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3703 [非特許文献

1]、He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 2433 [非特許文献2]、He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 3549 [非特許文献3]、He, G. S. et al., J. Appl. Phys. 1997, 81, 2529 [非特許文献4]、Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999, 21, 39 [非特許文献5]、Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000, 10, 2025 [非特許文献6]、Zhou, G. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2001, 40, 1250 [非特許文献7]、M. Albota. et al., Science. 1998年, 281巻, 1653頁 [非特許文献8])。また、ある特定の構造を有するスチルバゾリウム化合物の2光子発光を用いた種々の応用例はWO97/09043号 [特許文献1] に記載されている。

【0007】

非共鳴2光子発光を利用して生体組織の造影、フォトダイナミックセラピー、アップコンバージョンレージング等の応用を行う場合、用いる有機化合物の2光子吸収効率(2光子吸収断面積)および2光子吸収により生じた励起状態からの発光効率は高いことが必要である。同一の有機化合物を用いて2倍の2光子発光強度を得るためには、2光子吸収の2乗特性のために4倍の励起光強度が必要になる。ところが、過度に強いレーザー光を照射すると、例えば生体組織の光損傷を招いたり、また2光子発光色素そのものが光劣化を起こしてしまう可能性が高くなるため望ましくない。従って、弱い励起光強度で強い2光子発光を得るためには、効率よく2光子吸収を行い2光子発光を発する有機化合物の開発が必要である。スチルバゾリウム誘導体の2光子発光効率は、実地的な使用に対しては未だ十分な性能を満たしていない。

【0008】

【非特許文献1】

He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995年, 67巻, 3703頁

【非特許文献2】

He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995年, 67巻, 2433頁

【非特許文献3】

He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1996年, 68巻, 3549頁

【非特許文献4】

He, G. S. et al., J. Appl. Phys. 1997, 81巻, 2529頁

【非特許文献5】

Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999年, 21巻, 39頁

【非特許文献6】

Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000年, 10巻, 2025頁

【非特許文献7】

Zhou, G. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2001年, 40巻, 1250頁

【非特許文献8】

M. Albota et al., Science. 1998年, 281巻, 1653頁

【特許文献1】

国際公開第97/09043号パンフレット

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上に述べたように、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を利用すると、極めて高い空間分解能を特徴とする種々の応用が可能であるが、現時点で利用可能な2光子発光化合物では、2光子吸収能が低く、また2光子発光効率も悪いいため、2光子吸収および2光子発光を誘起する励起光源としては非常に高出力のレーザーが必要である。

【0010】

本発明の目的は、効率良く2光子を吸収する有機材料、すなわち2光子吸収断面積の大きな有機材料を提供すること、および発光強度の大きな2光子発光を示す有機材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

発明者らの鋭意検討の結果、本発明の上記目的は、下記的手段により達成された。

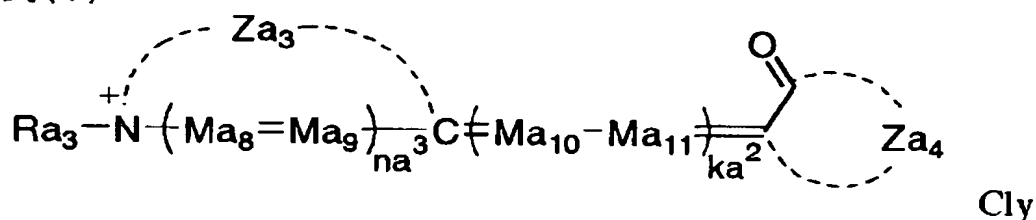
(1) 非共鳴2光子吸収を行うメロシアニン色素を含有することを特徴とする非共鳴2光子吸収材料。

(2) 該メロシアニン色素が下記一般式(1)にて表されることを特徴とする(1)記載の非共鳴2光子吸収材料。

【0012】

【化3】

一般式(1)



【0013】

一般式(1)中、Za₃は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、Za₄は5員または6員環を形成する原子群を表わす。

Ra₃はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

Ma₈~Ma₁₁はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く、他のメチン基と環を形成しても良い。na³は0または1であり、ka²は0~8の整数を表わす。ka¹が2以上の時、複数のMa₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

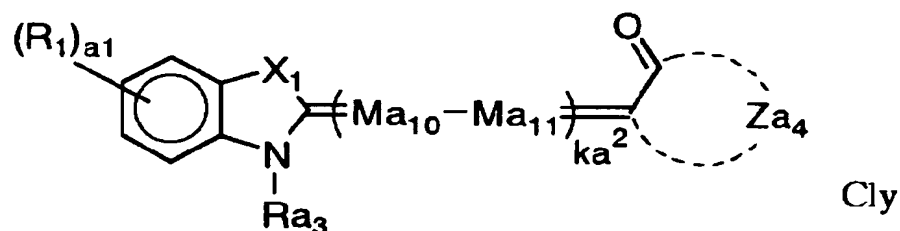
(3) (2) にて na^3 が 0 であることを特徴とする (2) 記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(4) 該メロシアニン色素が下記一般式 (2) にて表されることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

【0014】

【化4】

一般式(2)



【0015】

一般式 (2) 中、 Ma_{10} 、 Ma_{11} 、 Ra_3 、 Za_4 、 ka^2 、CI、y は一般式 (1) と同義である。 X_1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-CR_4R_5-$ のいずれかを表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

R_1 は置換基を表し、 a_1 は 0 ~ 4 の整数を表す。 a_1 が 2 以上のとき、複数の R_1 は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成してもよい。

(5) (2) ~ (4) にて、 ka^2 が 0 ~ 4 で表されることを特徴とする (2) ~ (4) のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(6) (5) にて、 ka^2 が 2 ~ 4 で表されることを特徴とする (5) 記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(7) (2) ~ (6) にて、 Ra_3 がアルキル基であることを特徴とする (2) ~ (6) のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(8) (4) ~ (7) にて R_3 、 R_4 、 R_5 が共にアルキル基であることを特徴とする (4) ~ (7) のいずれかに非共鳴 2 光子吸収材料。

(9) (4) ~ (8) にて、 X_1 が $-O-$ または $-CR_4R_5-$ であることを特徴とする (4) ~ (8) のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(10) (2) ~ (9) にて、 Za_4 から形成される環が、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオンで表されることを特徴とする (2) ~ (9) のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(11) (10) にて、 Za_4 から形成される環が、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、インダン-1, 3-ジオン、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸で表されることを特徴とする (10) 記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(12) (10) にて、 Za_4 から形成される環が、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸で表されることを特徴とする (10) 記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(13) (2) ~ (12) にて、 Ma_{10} 、 Ma_{11} は無置換メチン基、メチル置換メチン基、エチル置換メチン基のいずれかで表されることを特徴とする (2) ~ (12) のいずれかに記載の非共鳴 2 光子吸収材料。

(14) (1) ~ (13) に記載の非共鳴 2 光子吸収色素が 2 光子発光することを特徴とする非共鳴 2 光子発光色素とこれを含む非共鳴 2 光子発光材料。

(15) (1) ~ (13) に記載の非共鳴 2 光子吸収色素に、該色素の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して 2 光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴 2 光子吸収誘起方法。

(16) (1) ~ (13) に記載の非共鳴 2 光子吸収色素に、該色素の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴 2 光子吸収を誘起し、発光を発生させることを特徴とする非共鳴 2 光子発光発生方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の非共鳴 2 光子吸収を行う化合物について詳しく説明する。

なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。

また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。

例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【0017】

ここで本発明の非共鳴 2 光子吸収を行うことを特徴とするメロシアニン色素について説明する。

なお、本発明にて色素とは、可視光領域（400～700nm）及び／または近赤外領域（700～2000nm）に吸収の一部を有する化合物に対する総称である。

【0018】

メロシアニン色素とは、共役メチン鎖の両末端が酸素原子と窒素原子である色素の総称である。メロシアニン色素の具体例としては、F.M.Harmer 著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964 年刊に記載のものが挙げられる。

【0019】

本発明の非共鳴 2 光子吸収を行うことを特徴とするメロシアニン色素はより好ましくは一般式（1）にて表されるメロシアニン色素である。

【0020】

一般式（1）中、Za₃は 5 員または 6 員の含窒素複素環を形成する原子群を表わす。形成される 5 員または 6 員の含窒素複素環として好ましくは炭素原子数（以下C数という）3～25 のオキサゾール核（例えば、2-3-メチルオキサゾリル、2-3-エチルオキサゾリル、2-3, 4-ジエチルオキサゾリル、2-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチルベンゾオキサゾリル、2-3-

スルホエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-3-メチルチオエチルベンゾオキサゾリル、2-3-メトキシエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-メチル- α -ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-(3-ナフトキシエチル)ベンゾオキサゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾオキサゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾオキサゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾオキサゾリル)、C数3~25のチアゾール核(例えば、2-3-メチルチアゾリル、2-3-エチルチアゾリル、2-3-スルホプロピルチアゾリル、2-3-スルホブチルチアゾリル、2-3, 4-ジメチルチアゾリル、2-3, 4, 4-トリメチルチアゾリル、2-3-カルボキシエチルチアゾリル、2-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチルベンゾチアゾリル、2-3-ブチルベンゾチアゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-メチル- β -ナフトチアゾリル、2-3-スルホプロピル- γ -ナフトチアゾリル、2-3-(1-ナフトキシエチル)ベンゾチアゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾチアゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-6-ヨード-3-エチルベンゾチアゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾチアゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾチアゾリルなどが挙げられる)、C数3~25のイミダゾール核(例えば、2-1, 3-ジエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジメチルイミダゾリル、2-1-メチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 5-トリメチルベンゾイミダゾリル、2-6-クロロ-1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリル、

2-5, 6-ジクロロ-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3-ジスルホプロピル-5-シアノ-6-クロロベンゾイミダゾリルなどが挙げられる)、C数10~30のインドレニン核(例えば、3, 3-ジメチルインドレニン)、C数9~25のキノリン核(例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メチル6-クロロキノリル、2-1, 3-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチルチオキノリル、2-1-スルホプロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-スルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1, 8-ジエチルキノリル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホプロピルキノリルなどが挙げられる)、C数3~25のセレナゾール核(例えば、2-3-メチルベンゾセレナゾリルなどが挙げられる)、C数5~25のピリジン核(例えば、2-ピリジルなどが挙げられる)などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレナゾリン核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミダゾ[4, 5-キノキサリン]核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0021】

これら複素環は置換されても良く、置換基として好ましくは例えば、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、アルキニル基(好ましくはC数2~20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1, 3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基(好ましくはC数0~20、例えば、

アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、アシル基(好ましくはC数1~20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(好ましくはC数1~20、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくはC数6~26、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくはC数1~20、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(好ましくはC数1~20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくはC数6~20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、スルファモイル基(好ましくはC数0~20、例えばスルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(好ましくはC数1~20、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2~20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2~20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、カルバモイルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。

【0022】

これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環として好ましくはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0023】

Za₃により形成される5員または6員の含窒素複素環としてより好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核、またはインドレニン環であり、さらに好ましくはオキサゾール核、またはインドレニン環である。

【0024】

Za₄は5員または6員環を形成する原子群を表わす。Za₄から形成される環は一般に酸性核と呼ばれる部分であり、James 編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁により定義される。

Za₄として好ましくは、2-ピラズロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、イソローダニン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ [3,2-a] ピリミジン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド [1,2-a] ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ [1, 5-b] キナズロン、ピラゾロピリドンなどの核が挙げられる。

Za₄から形成される環としてより好ましくは、2-ピラズロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオンであり、さらに好ましくは、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、インダン-1, 3-ジオン、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、最も好ましくはピラゾリジン-3, 5-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。

【0025】

Za₄から形成される環は置換されても良く、(好ましい置換基の例はZa₃上の置換基の例と同じ) 置換基としてより好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテ

ロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0026】

これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環として好ましくはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0027】

Ra₃はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくはC数1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル）、アリール基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）であり、より好ましくはアルキル基（好ましくはC数1～6のアルキル基）またはスルホアルキル基（好ましくは3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル）である。

【0028】

Mag～Ma₁₁はそれぞれメチン基を表わし、置換基を有していても良く（好ましい置換基の例はZa₃及びZa₄上の置換基の例と同じ）、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、置換基としてより好ましくはアルキル基である。

Mag～Ma₁₁は無置換メチン基またはアルキル基（好ましくはC数1～6）置換メチン基であることが好ましく、より好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

Mag~Ma₁₁は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0029】

na³は0または1であり、好ましくは0である。

【0030】

ka²は0~8の整数を表し、好ましくは0~4の整数を表し、より好ましくは2~4、さらに好ましくは2または3の整数を表す。

ka²が2以上の時、複数のMa₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

【0031】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

【0032】

本発明の非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とするメロシアニン色素は一般式(2)にて表されることがより好ましい。

【0033】

一般式(2)中、Ma₁₀、Ma₁₁、Ra₃、Za₄、ka²、CI、yは一般式(1)と同義であり、好ましいものも同様である。

【0034】

一般式(2)中、X₁は-O-、-S-、-NR₃-、-CR₄R₅-のいずれかを表し、R₃、R₄、R₅はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基(以上好ましい例はRa₃と同じ)を表し、より好ましくはアルキル基を表す。

X₁は-O-または-CR₄R₅-であることが好ましい。

【0035】

R₁は置換基を表し(好ましい置換基の例はZa₃上の置換基の例と同じ)、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0036】

a_1 は0～4の整数を表し、好ましくは0～2を表し、より好ましくは0または1を表す。

a_1 が2以上のとき、複数の R_1 は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成してもよく、形成する環として好ましくはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0037】

本発明のメロシアニン色素はモノマー状態で用いても良いが、会合状態で用いても良い。

ここで、色素発色団同士が特定の空間配置に、共有結合又は配位結合、あるいは種々の分子間力（水素結合、ファン・デル・ワールス力、クーロン力等）などの結合力によって固定されている状態を、一般的に会合（又は凝集）状態と称している。

【0038】

参考のため、以下に会合体の説明を行う。会合体については、例えばジェームス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、第8章、第218～222頁、及び小林孝嘉著「J会合体（J-Aggregates）」ワールド・サイエンティフィック・パブリッシング社（World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.）、1996年刊）などに詳細な説明がなされている。

モノマーとは単量体を意味する。会合体の吸収波長の観点では、モノマー吸収に対して、吸収が短波長にシフトする会合体をH会合体（2量体は特別にダイマーと呼ぶ）、長波長にシフトする会合体をJ会合体と呼ぶ。

【0039】

会合体の構造の観点では、レンガ積み会合体において、会合体のずれ角が小さい場合はJ会合体と呼ばれるが、ずれ角が大きい場合はH会合体と呼ばれる。レンガ積み会合体については、ケミカル・フィジックス・レター（Chemical Physics Letters）、第6巻、第183頁（1970年）に詳細な説明がある。また、レンガ積み会合体と同様な構造を持つ会合体として梯子

または階段構造の会合体がある。梯子または階段構造の会合体については、Zeitschrift für Physikalische Chemie, 第49巻、第324頁、(1941年)に詳細な説明がある。

【0040】

また、レンガ積み会合体以外を形成するものとして、矢はず (Herring bone) 構造をとる会合体 (矢はず会合体と呼ぶことができる) などが知られている。

矢はず (Herring bone) 会合体については、チャールズ・ライヒ (Charles Reich) 著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第18巻、第3号、第335頁 (1974年) に記載されている。矢はず会合体は、会合体に由来する2つの吸収極大を持つ。

【0041】

会合状態を取っているかどうかは、前記の通りモノマー状態からの吸収 (吸収 λ_{\max} 、 ϵ 、吸収形) の変化により確認することができる。

本発明の化合物は会合により短波長化 (H会合) しても長波長化 (J会合) してもその両方でもいずれでも良いが、J会合体を形成することがより好ましい。

【0042】

化合物の分子間会合状態は様々な方法に形成することができる。

例えば溶液系では、ゼラチンのようなマトリックスを添加した水溶液 (例えばゼラチン0.5wt%・化合物 10^{-4} M水溶液)、KClのような塩を添加した水溶液 (例えばKCl5%・化合物 2×10^{-3} M水溶液) に化合物を溶かす方法、良溶媒に化合物を溶かしておいて後から貧溶媒を加える方法 (例えばDMF-水系、クロロホルム-トルエン系等) 等が挙げられる。

また膜系では、ポリマー分散系、アモルファス系、結晶系、LB膜系等の方法が挙げられる。

さらに、バルクまたは微粒子 ($\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズ) 半導体 (例えばハロゲン化銀、酸化チタン等)、バルクまたは微粒子金属 (例えば金、銀、白金等) に吸着、化学結合、または自己組織化させることにより分子間会合状態を形成させるこ

ともできる。カラー銀塩写真における、ハロゲン化銀結晶上のシアニン色素 J 会合吸着による分光増感はこの技術を利用したものである。

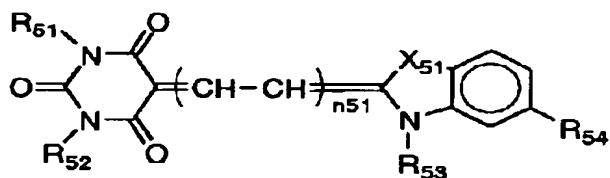
分子間会合に関与する化合物数は 2 個であっても、非常に多くの化合物数であっても良い。

【 0 0 4 3 】

以下に、本発明で用いられる、非共鳴 2 光子吸収を行うことを特徴とするメロシアニン色素の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

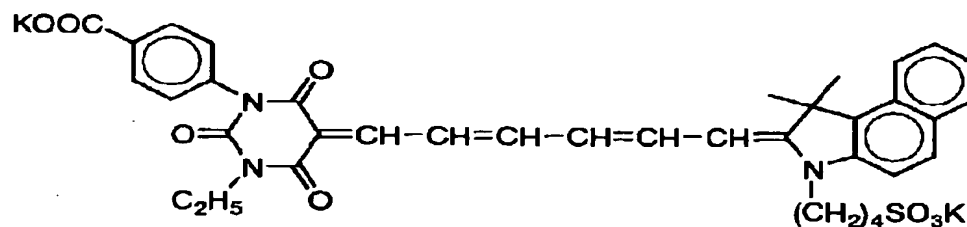
【 0 0 4 4 】

【化 5】

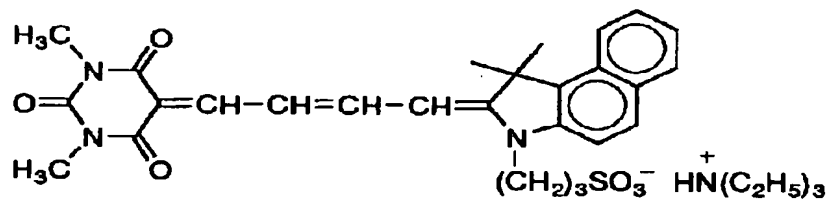


	R ₅₁	R ₅₂	R ₅₃	R ₅₄	X ₅₁	n ₅₁
D-1	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	-O-	2
D-2	-H	-H	$-(CH_2)_3SO_3Na$		"	1
D-3	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	-SO ₃ Na	"	3
D-4	-CH ₃		"	-H	"	4
D-5	-C ₄ H ₉	-CH ₂ COOH	"	"	"	2
D-6	-CH ₃	-CH ₃	"		-S-	"
D-7	-C ₄ H ₉		$-(CH_2)_3SO_3Na$	-H	"	3
D-8	-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	-H	-NC ₂ H ₅ -	2
D-9	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-C(CH ₃) ₂ -	2
D-10	-C ₂ H ₅	-H	"	"	"	3
D-11	-C ₄ H ₉		$-(CH_2)_4SO_3K$	"	"	2

D-12

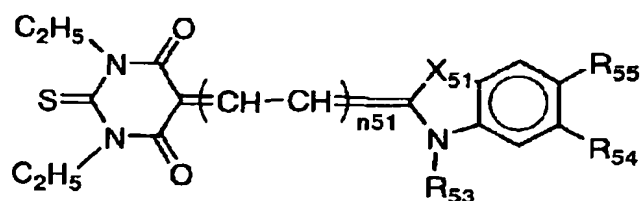


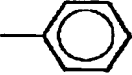
D-13



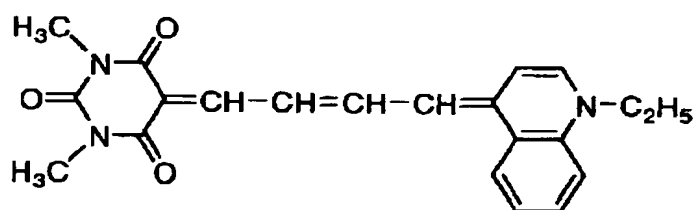
【 0 0 4 5 】

【化 6】

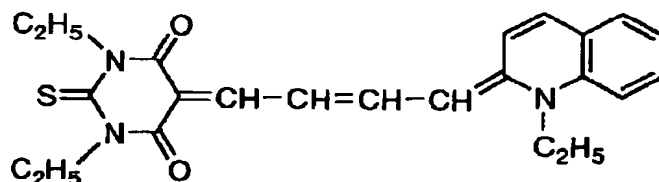


	R ₅₃	R ₅₄	R ₅₅	X ₅₁	n ₅₁
D-14	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^-, \text{HN(C}_2\text{H}_5\text{)}_3^+$	-H	-H	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-}$	2
D-15	-CH_3	"	"	"	3
D-16	"	"	"	"	1
D-17	"	"	-CONH_2	"	2
D-18	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3\text{Na}$	"	-COOH	"	3
D-19	"	-H	-H	-O-	2
D-20	$\text{-C}_2\text{H}_5$		-H	"	3
D-21	"	$\text{-SO}_3\text{Na}$	"	-S-	3
D-22	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{Na}$	-CH_3	-CH_3	"	2
D-23	$\text{-C}_2\text{H}_5$	-Cl	-CN	$\text{-NC}_2\text{H}_5\text{-}$	3
D-24	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{Na}$	-Cl	-Cl	$\text{-NC}_2\text{H}_5\text{-}$	2

D-25

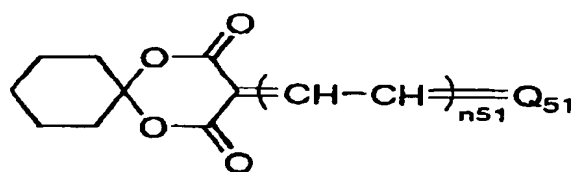


D-26

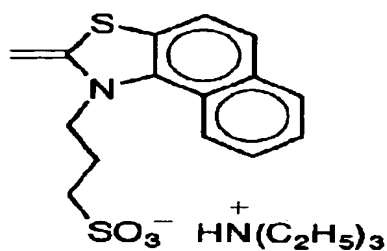


【 0 0 4 6 】

【化7】

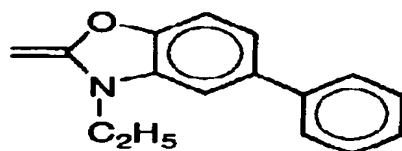
Q₅₁n₅₁

D-27



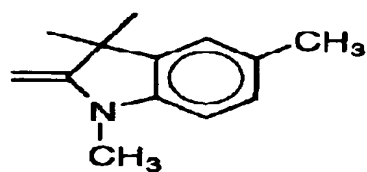
2

D-28

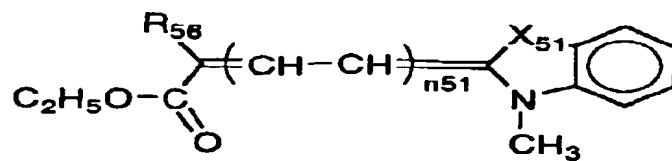


3

D-29



3

R₅₆X₅₁n₅₁

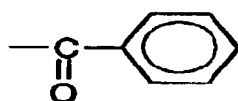
D-30

-CN

-S-

2

D-31



-O-

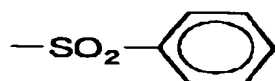
3

D-32

-COOC₂H₅-C(CH₃)₂-

"

D-33



"

2

【0047】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。勿論、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0049】

[実施例1]

[D-14の合成]

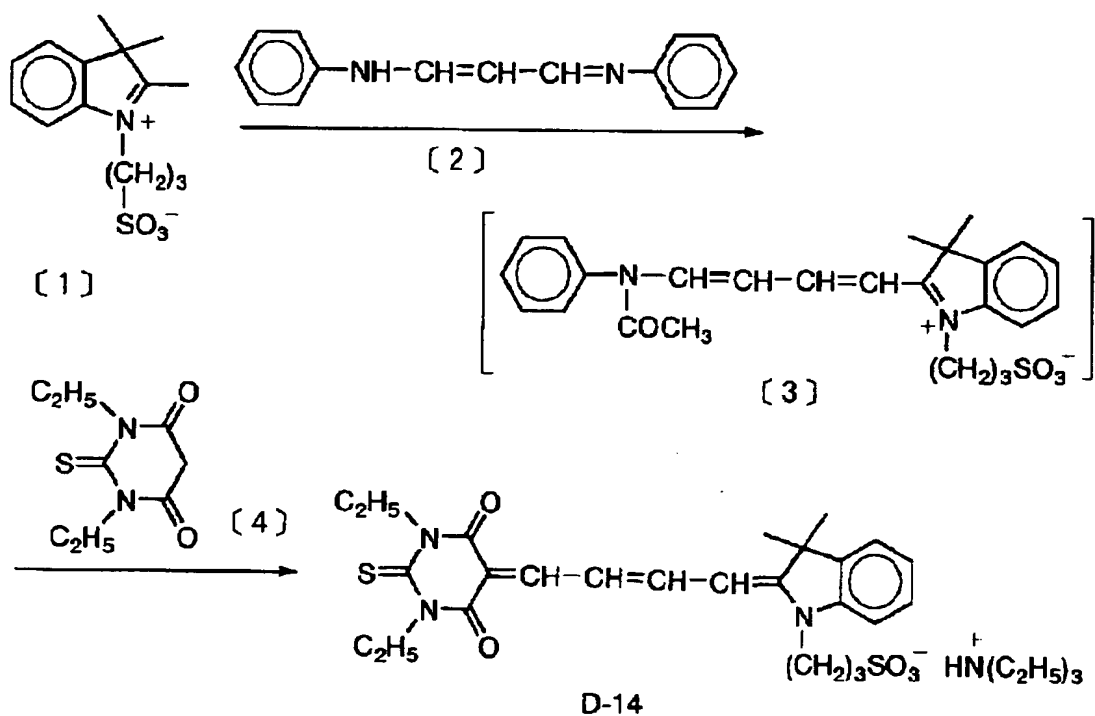
【0050】

本発明の化合物D-14は以下の方法により合成することができる。

【0051】

【化9】

D-14の合成



【0052】

4級塩 [1] 2.81 g (10 mmol)、[2] 6.67 g (30 mmol)、無水酢酸10 g、アセトニトリル50mlを30分間還流した。濃縮後酢酸エチルでデカンテーションし、アニル体 [3] の粗製品を得た。

アニル体 [3] の粗製品にチオバルビツール酸 [4] 2.00 g (10 mmol)、ト

リエチルアミン3.0g (30mmol)、エタノール100mlを加えて1時間還流した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：クロロホルム：メタノール＝20：1→10：1）にて精製し、さらにメタノール－イソプロピルアルコールにて再結晶することにより、目的のD-14の結晶2.55g（トータル収率41.3%）を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0053】

また、他のメロシアニン色素等についても、F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊、D.M.Sturmer著、Heterocyclic Compounds—Special Topics in Heterocyclic Chemistry、第18章、第14節、第482から515頁、John&Wiley&Sons、New York、London等に記載の方法等に準じて合成することができる。

ただし、本発明の化合物の合成法はこれに限定されるわけではない。

【0054】

[実施例2]

[2光子吸収断面積の評価方法]

【0055】

本発明の化合物の2光子吸収断面積の評価は、M. A. Albota et al., Appl. Opt. 1998年, 37巻, 7352頁. 記載の方法を参考に行った。2光子吸収断面積測定用の光源には、Ti:sapphireパルスレーザー（パルス幅：100fs、繰り返し：80MHz、平均出力：1W、ピークパワー：100kW）を用い、700nmから1000nmの波長範囲で2光子吸収断面積を測定した。また、基準物質としてローダミンBおよびフルオレセインを測定し、得られた測定値をC. Xu et al., J. Opt. Soc. Am. B 1996年, 13巻, 481頁. に記載のローダミンBおよびフルオレセインの2光子吸収断面積の値を用いて補正することで、各化合物の2光子吸収断面積を得た。2光子吸収測定用の試料には、 1×10^{-4} の濃度で化合物を溶かした溶液を用いた。

【0056】

本発明の化合物の2光子吸収断面積を上記方法にて測定し、得られた結果をG

M単位で表1に示した ($1\text{GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s} / \text{photon}$)。なお、表中に示した値は測定波長範囲内での2光子吸収断面積の最大値である。

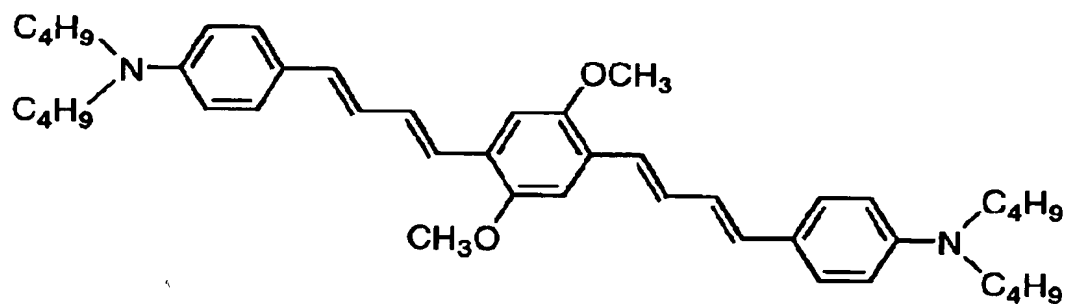
【0057】

さらに、下記に示した構造を有する、非特許文献8 (M. Albota. et al., Science. 1998年, 281巻, 1653頁) 記載の比較化合物1の2光子吸収断面積を上記の方法で測定し、結果を表1に示した。

【0058】

【化10】

比較化合物-1



【0059】

【表 1】

試料	化合物	溶媒	2光子吸収 断面積(GM)	評価波長 (nm)	備考
101	D-14	DMSO	16900	720	本発明
102	D-12	//	3590	820	//
103	D-34	//	1540	720	//
104	D-41	//	3640	820	//
105	D-36	//	1460	740	//
106	D-22	//	19500	720	//
107	比較化合物-1	加水	880	760	比較例

【0060】

表 1 から明らかなように、本発明の化合物は比較化合物 1 に対し極めて大きい 2 光子吸収断面積が得られることがわかった。

【0061】

[実施例 3]

[2 光子発光強度の評価方法]

【0062】

実施例 2 の試料 101 に、Nd:YAG レーザーの 1064nm のレーザーパルス照射して得られる発光スペクトルを測定し、得られた発光スペクトルの面積から非共鳴 2 光子発光強度を求めた。

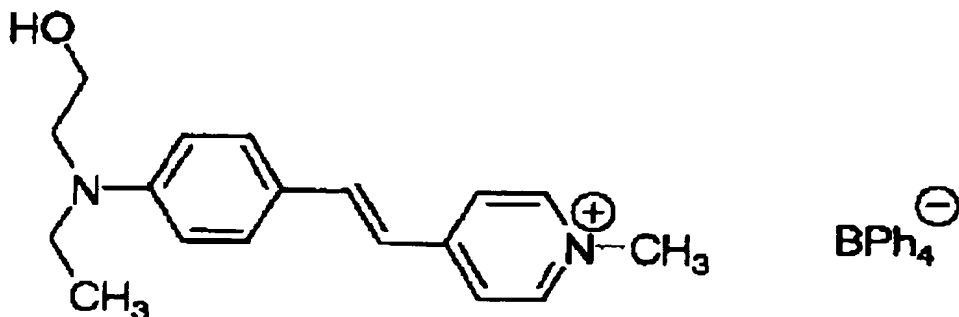
【0063】

比較試料 1 : 強い 2 光子発光を発する化合物として国際公開第 97/09043 号 (W 09709043) に記載の化合物 (下記化合物) 0.0059g を 100mL のアセトニトリルに溶解させて $1 \times 10^{-4} \text{M}$ の溶液を調製した。

【0064】

【化 11】

比較化合物: WO9709043記載の" dye1"



【0065】

試料101および比較試料1に、それぞれNd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスと同条件で照射し、非共鳴2光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積（非共鳴2光子発光強度）を、比較試料1の値を1としたときの相対比で表2に示した。

【0066】

【表2】

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料101	D-11	114
比較試料1	WO9709043 記載の" dye-1"	1

【0067】

表2から明らかなように、比較化合物" dye1" に対しはるかに大きい非共鳴2光子発光強度が得られることがわかった。

【0068】

【発明の効果】

本発明の非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とするメロシアニン色素を用いることで、従来よりも強い非共鳴2光子吸収及び2光子発光を示す非共鳴2光子吸収発光材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要旨】

【課題】 効率良く 2 光子を吸収する有機材料、すなわち 2 光子吸収断面積の大きな有機材料を提供する。

【解決手段】 非共鳴 2 光子吸収を行うメロシアニン色素を含有する非共鳴 2 光子吸収材料。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 1 8 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社